

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月7日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/065462 A1

(51) 国際特許分類: H01L 31/042

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00753

(22) 国際出願日: 2003年1月27日 (27.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-19225 2002年1月28日 (28.01.2002) JP  
特願2002-79823 2002年3月20日 (20.03.2002) JP  
特願2002-380062 2002年12月27日 (27.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 丞 (FUKUDA, Susumu) [JP/JP]; 〒520-0026 滋賀県大

津市 桜野町1丁目18-6 Shiga (JP). 多和田 裕子 (TAWADA, Yuko) [JP/JP]; 〒566-0073 大阪府摂津市 島飼和道1丁目8-28-304 Osaka (JP). 小井 洋平 (KOI, Youhei) [JP/JP]; 〒520-0103 滋賀県大津市 木の岡町24-8-304 Shiga (JP). 山本 憲治 (YAMAMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒651-2277 兵庫県神戸市 西区美賀多台1丁目2-W1406 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

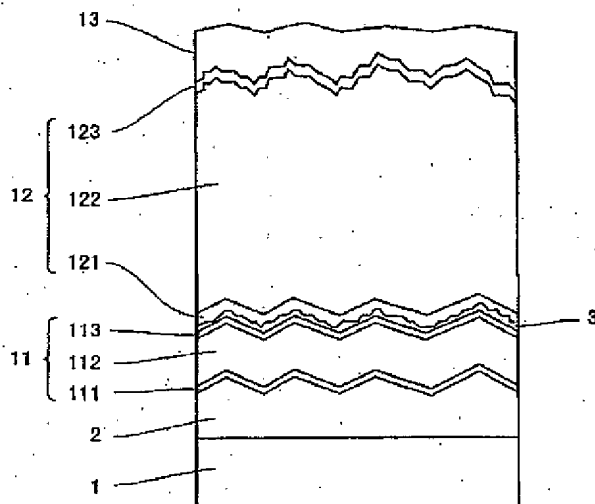
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TANDEM THIN-FILM PHOTOELECTRIC TRANSDUCER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: タンデム型薄膜光電変換装置とその製造方法



(57) Abstract: A tandem thin-film photoelectric transducer comprises a transparent insulating base (1), a transparent electrode (2), photoelectric transducing units (11, 12), and a back electrode (13). The electrodes and units are all deposited in this order over the base (1). An intermediate layer (3) partially reflecting and transmitting light is interposed at least at one interface between the photoelectric transducing units (11, 12). The intermediate layer (3) has an average thickness in the range from 10 to 90 nm. The top surface of the intermediate layer (3) includes an uneven surface having an average unevenness pitch in the range from 10 to 50 nm.

[続葉有]

WO 03/065462 A1



---

(57) 要約:

タンデム型薄膜光電変換装置は、透明絶縁基板（１）上に順次堆積された透明電極（２）、複数の光電変換ユニット（１１、１２）、および裏面電極（１３）を含み、それら複数の光電変換ユニット（１１、１２）の間の少なくとも１つの境界において光を部分的に反射しかつ透過する中間層（３）が挿入されており、中間層（３）は１０～９０ｎｍの範囲内の平均厚さを有し、中間層（３）の上面は１０～５０ｎｍの範囲内にある平均凹凸ピッチを有する表面凹凸形状を含んでいる。

## 明細書

## タンデム型薄膜光電変換装置とその製造方法

## 5 技術分野

本発明は薄膜光電変換装置の変換効率の改善に関し、特に複数の光電変換ユニットが積層されたタンデム型薄膜光電変換装置の光電変換効率の改善に関するものである。なお、本願明細書における「結晶質」および「微結晶」の用語は、当該技術分野において一般に用いられているように、部分的に非晶質状態を含む意味をも含んでいる。

## 背景技術

近年、光電変換装置の低コスト化と高効率化を両立させるために、資源の観点からも好ましい薄膜光電変換装置が注目され、その開発が精力的に行われている。薄膜光電変換装置は、太陽電池、光センサ、ディスプレイなどの種々の用途への応用が期待されている。薄膜光電変換装置の一例である非晶質シリコン光電変換装置は、大面積のガラス基板やステンレス基板上に比較的低温で形成可能であるので、その低コスト化が期待され得る。

一般に薄膜光電変換装置は、表面が絶縁性の基板上に順に積層された第一電極、1以上の半導体薄膜光電変換ユニット、および第二電極とを含んでいる。そして、1つの薄膜光電変換ユニットは、p型層とn型層でサンドイッチされたi型層を含んでいる。

薄膜光電変換ユニットの厚さの大部分は、実質的に真性の半導体層であるi型層によって占められ、光電変換作用は主としてこのi型層内で生じる。したがって、光電変換層であるi型層は光吸収のためには厚いほうが好ましいが、必要以上

に厚くすれば、その堆積にコストと時間がかかることになる。

他方、p型やn型の導電型層は光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役目を果たし、この拡散電位の大きさによって薄膜光電変換装置の重要な特性の1つである開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) の値が左右される。しかし、これらの導電型層は

光電変換には寄与しない不活性な層であり、導電型層にドーパされた不純物によって吸収される光は発電に寄与せず損失となる。したがって、p型とn型の導電型層は、十分な拡散電位を生じさせる範囲内で可能な限り薄くすることが好ましい。

5 一般に、光電変換層に用いられている半導体の光吸収係数は、光の波長が長くなるにしたがって小さくなる。したがって、光電変換材料が薄膜である場合は、吸収係数の小さな長波長領域において十分な光吸収が生じにくく、光電変換量が光電変換層の膜厚によって限定されることになる。そこで、光電変換装置内に入射した光が外部に逃げにくくするための光散乱構造を形成することによって、光  
10 電変換層内において実質的な光路を長くして十分な吸収を生じさせて、大きな光電流を発生させる工夫がなされている。例えば、光が透明基板側から入射する場合、表面凹凸形状を有するテクスチャ透明導電膜が光入射側電極として用いられている（例えば、特開昭58-57756参照。）。

また、薄膜光電変換装置の変換効率を向上させる方法として、2つ以上の光電  
15 変換ユニットを積層したタンデム型にする方法が知られている。この方法においては、光電変換装置の光入射側に大きなバンドギャップを有する光電変換層を含む前方ユニットを配置し、その後ろに順に小さなバンドギャップを有する（例えばSi-Ge合金の）光電変換層を含む後方ユニットを配置することにより、入射光の広い波長範囲にわたって光電変換を可能にし、これによって装置全体とし  
20 ての変換効率の向上が図られている。タンデム型薄膜光電変換装置のなかでも、非晶質光電変換ユニットと結晶質光電変換ユニットとを含むものはハイブリッド型薄膜光電変換装置と称されている。

例えば、バンドギャップの大きな非晶質シリコン光電変換層を含む非晶質シリ  
25 コン光電変換ユニットと、バンドギャップの小さな結晶質シリコン光電変換層を含む結晶質シリコン光電変換ユニットとを備えたハイブリッド型薄膜光電変換装置においては、非晶質シリコンが光電変換し得る光の波長は長波長側において800nm程度までであるが、結晶質シリコンはそれより長い約1100nm程度までの光を光電変換することが可能であるので、より広い波長範囲にわたって入射光を有効に光電変換することが可能になる。

ところで、タンデム型光電変換装置では、複数の光電変換ユニットが直列に接続されているので、光電変換装置としての短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) はそれらの光電変換ユニットで発生する電流値のうちの最も小さな値で制限される。したがって、複数の光電変換ユニットのそれぞれの電流値は大きくかつ互いに均等であることが好ましく、それによって光電変換装置全体の変換効率の向上が期待され得る。

また、積層された複数の光電変換ユニットの間において、光電変換材料とは異なる屈折率を有する導電性中間層が挿入されることがある。このような中間層は、光電変換装置内において、部分的光透過性と部分的光反射性を有している。この場合、中間層に到達した光の一部が反射されて、中間層よりも光入射側に位置する光電変換ユニット内の光吸収量が増加し、その光電変換ユニットで発生する電流値が増大し得る。すなわち、中間層よりも光入射側に位置する光電変換ユニットの実効的な膜厚が増加したことに相当する。

例えば、非晶質シリコン光電変換ユニットと結晶質シリコン光電変換ユニットが光入射側から順に積層されるハイブリッド型光電変換装置に中間層を挿入した場合、非晶質シリコン光電変換ユニットの厚さを増大させることなくそのユニットで発生する電流を増大させることができる。または、同一の電流値を得るために必要な非晶質シリコン層の膜厚を薄くできることから、非晶質シリコン層の膜厚増加に応じて顕著となる光劣化（ステブラーロンスキー効果）による非晶質シリコン光電変換ユニットの特性低下を抑制することが可能となる。

このような中間層は、一般にスパッタ法、蒸着法、EB（電子ビーム）法等の方法で形成される。しかし、蒸着法やEB法は大面積の成膜には不向きであって、大面積の光電変換ユニット上において膜厚や膜質の均一性を確保しつつ中間層を形成することが困難である。スパッタ法においては、大面積の成膜が比較的容易であるが、ターゲット表面から原子やラジカルを放出させて下地層表面に到達させるには、一般に数百V～数kVという高い電圧を印加する必要がある。したがって、下地層表面に到達する原子やラジカルは運動エネルギーが大きいことに起因して、中間層の形成の際に下地層にダメージが生じやすく、中間層が光電変換装置の特性を改善するとは保証され得ない。

例えば、特開平 7-66435 では、複数の光散乱体層を含むタンデム型光電変換装置が開示されており、それらの光散乱体層は表面凹凸形状を含んでいる。

この特開平 7-66435 においては、光電変換装置中の光入射側に配置された光散乱体層に比べて、後方に配置された光散乱体層の屈折率  $n$  と表面凹凸の高低差  $d$  との積  $nd$  を大きくすることにより入射光の散乱度合を増加させ、開放端電圧の低下および内部短絡などの問題を生じることなく、入射光をより有効に利用し得るタンデム型光電変換装置を提案している。これは、前方の光電変換ユニットが 200 nm 以下に薄い場合に、表面凹凸の高低差が大きい光入射側電極

(光散乱体層を兼ねている) の表面上にその前方光電変換ユニットを形成すれば内部短絡が発生しやすいという問題に対処したものである。具体的には、光入射側電極の表面凹凸の高低差  $d$  を 50 nm とし、その上の非晶質シリコン光電変換ユニットを約 100 nm の厚さにし、その上の光散乱体層として 100 nm ~ 2000 nm の厚さの酸化亜鉛層を MOCVD 法で形成することによって変換効率を向上させている。

ハイブリッド型薄膜光電変換装置においては、一般に短絡電流密度は非晶質シリコン光電変換ユニットにおける光吸収量によって限定されるので、高い光電変換効率を達成するためには、特開平 7-66435 におけるような光入射側電極表面の凹凸の高低差  $d$  を少なくとも 80 nm 以上にしても、非晶質シリコン光電変換ユニットの厚さを 230 nm 以上にすることが望まれる。

また、中間層を挿入する場合、入射光の一部が中間層にて反射されることから、中間層よりも後ろにある光電変換ユニット、すなわち、より長波長の光を吸収して光電変換するユニットへ到達する光の透過量が減少する。したがって、ハイブリッド型薄膜光電変換装置の場合は、結晶質シリコン光電変換ユニットは長波長領域での吸収係数が小さいのでその膜厚を大きくする必要があるが、光の透過量が減少することになれば、膜厚をさらに厚くする必要性が生じる。しかし、光電変換層を厚くしすぎることは、変換効率に対する膜質の影響が無視できなくなるので好ましくない。また、厚すぎる光電変換層は堆積に長時間を要し、光電変換装置の生産効率を低下させるので好ましくない。

さらに、中間層の形成の際に下地となる光電変換ユニットにダメージが加わり、

そのユニットと中間層との接合界面の劣化に起因して、光電変換装置全体の曲線因子（ $F_{\text{eff}}$ ：フィルファクタ）の低下が生じ得るという問題もある。

#### 発明の開示

5 以上のような先行技術の状況に鑑み、本発明は、タンデム型薄膜光電変換装置の変換効率（ $F_{\text{eff}}$ ）をさらに改善することを主要な目的としている。

本発明によれば、タンデム型薄膜光電変換装置は、透明絶縁基板上に順次堆積された透明電極、複数の光電変換ユニット、および裏面電極を含み、それら複数の光電変換ユニットの間の少なくとも1つの境界において光を部分的に反射しかつ透過する中間層が挿入されており、中間層は10～90nmの範囲内の平均厚さを有し、中間層の上面は10～50nmの範囲内にある第一の平均凹凸ピッチを有する第一の表面凹凸形状を含んでいることを特徴としている。

10 このように、特定の厚さの中間層に特定の平均凹凸ピッチを有する表面凹凸形状を形成することによって、中間層の両側に存在する光電変換ユニットの光閉じ込め効果を飛躍的に高めることができ、高い光電変換効率を実現され得る。すなわち、光電変換装置内に入射した光の一部が中間層で前方ユニットへ反射されてその前方ユニットの出力電流を増加させ、さらに後方ユニット側では中間層を透過した光がその中間層の表面凹凸形状にて散乱されて裏面電極とその中間層との間で閉じ込められる。

20 また、中間層に微細な表面凹凸を形成することに加えて、透明電極の表面にも凹凸形状を形成することにより、さらに光閉じ込め効果を高めることが可能となる。すなわち、透明電極の凹凸表面自体による光閉じ込め効果を高める効果が期待でき、さらに中間層固有の第一の表面凹凸形状に対して透明電極の表面凹凸形状に起因する第二の表面凹凸形状を重畳させることによる中間層の光閉じ込め効果の向上が期待され得る。

25 複数の光電変換ユニットとしては、1以上の非晶質光電変換ユニットと1以上の結晶質光電変換ユニットとが含まれ得る。また、中間層は、酸化亜鉛、酸化錫、またはインジウム錫酸化物を含む透明導電性酸化物を主要成分として含むことが好ましい。さらに、透明電極は、200～900nmの平均凹凸ピッチを有する

表面凹凸形状を含んでいることが好ましい。

本発明によるタンデム型薄膜光電変換装置を製造する方法において、中間層は化学気相堆積により形成されることが好ましい。また、非晶質光電変換ユニット上に中間層を形成し、その上に結晶質光電変換ユニットを形成することが好ましい。中間層の化学気相堆積においては、成膜室の外部から内部へ全ての原材料を気相状態で導入することが好ましい。さらに、非晶質光電変換ユニットを形成後に、そのユニットの上面を大気にさらすことなく連続して中間層を形成することが好ましい。

#### 10 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一例としてのタンデム型薄膜光電変換装置を示す模式的な断面図である。

図2は、本発明における中間層3の表面凹凸形状の一例を示す原子間力顕微鏡(AFM)像である。

15 図3は、本発明における中間層3の表面凹凸形状の一例におけるAMF測定による高低差を示すグラフである。

図4は、例1におけるMOCVD法と同じ条件でガラス板上に形成された酸化亜鉛膜の表面凹凸形状の一例における高低差を示すグラフである。

20 図5は、例2におけるスパッタリング法と同じ条件でガラス板上に形成された酸化亜鉛膜の表面凹凸形状の一例を示すAFM像である。

図6は、例2におけるスパッタリング法と同じ条件でガラス板上に形成された酸化亜鉛膜の表面凹凸形状の一例におけるAFM測定による高低差を示すグラフである。

#### 25 発明を実施するための最良の形態

図1において、本発明の一実施例によるタンデム型薄膜光電変換装置が模式的な断面図で示されている。この光電変換装置は、透明基板1上に順次積層された透明電極2、第一の光電変換ユニット11、中間層3、第二の光電変換ユニット12、および裏面電極13を含んでいる。そして、第一光電変換ユニット11は、



順に積層された第一導電型層 1 1 1、実質的に真性半導体の光電変換層 1 1 2、および第二導電型層 1 1 3を含んでいる。同様に、第二光電変換ユニット 1 2 も、順に積層された第一導電型層 1 2 1、実質的に真性半導体の光電変換層 1 2 2、および第二導電型層 1 2 3を含んでいる。

5 図 1 の光電変換装置において使用される透明絶縁基板 1 にはガラス板やフィルム等が用いられ得るが、より多くの太陽光を透過して光電変換層に吸収させるために、基板はできるだけ透明であることが好ましい。同様の意図から、太陽光 ( $h\nu$ ) が入射する基板下面における光反射ロスを低減させるように無反射コーティングを行うことによって、光電変換装置の高効率化が図られ得る。

10 透明電極 2 としては、透明導電性酸化物 (TCO) が用いられる。透明電極用 TCO を構成する材料としては、酸化錫、インジウム錫酸化物 (ITO)、酸化亜鉛などを使用し得るが、特に酸化錫が好ましい。また、透明電極 2 の上面に 200~900 nm の範囲内の平均凹凸ピッチを有する表面凹凸が形成されていることが好ましく、そのためには 200~900 nm の範囲内の平均結晶粒径を有する TCO で透明電極 2 を形成することが好ましい。

15 このような透明電極 2 の表面凹凸は単にそれが光散乱を促進するだけでなく、第一光電変換ユニット 1 1 を介して中間層 3 の表面にも伝わる。そして、中間層 3 自体が生じる固有の表面凹凸に対して透明電極 2 の表面凹凸に起因する第二の表面凹凸が重畳されてその中間層 3 の全体的表面凹凸が複雑化し、中間層 3 による光散乱効果がさらに向上し得る。透明電極 2 における光散乱の程度および中間層 3 に表面凹凸を伝えることを考慮した場合、特に透明電極 2 の結晶粒径が上記の 200~900 nm の範囲内にあることが好ましい。

20 透明電極 2 の形成方法には、熱 CVD (化学気相堆積) 法が好ましく利用され得る。透明電極 2 は光電変換装置の光入射側に位置することから、基板 1 と同様にできるだけ透明であることが好ましい。例えば、基板 1 と透明電極 2 を合わせた透過率は、500~1100 nm の波長範囲の光に対して 80% 以上であることが好ましい。

25 なお、図 1 の装置は 2 つの光電変換ユニットを含んでいるが、3 つ以上のユニットが積層されてもよいことは言うまでもない。また、3 つ以上の光電変換ユニ

ットが積層される場合、中間層は光電変換ユニット間のすべての境界に挿入されてもよいし、任意の選択された境界に挿入されてもよい。

光電変換ユニットに含まれる第一導電型層はp型層でもn型層でもよく、これに対応して第二導電型層はn型層またはp型層になる。ただし、光電変換装置では通常は光の入射側にp型層が配置されるので、図1に示されているような装置では、一般に第一導電型層111、121がp型層で、第二導電型層113、123がn型層である。

実質的に真性半導体の光電変換層112、122は光を吸収して光電変換する役割を担うので、それらの光電変換層は互いに異なるバンドギャップ、すなわち異なる光吸収波長領域を有することが好ましく、全体として太陽光の主要波長域(400~1200nm)に吸収範囲を有することが好ましい。例えば、非晶質シリコン光電変換層と非晶質シリコンゲルマニウム光電変換層の組合せ、非晶質シリコン光電変換層と結晶質シリコン光電変換層の組合せなどが好ましい。

図1の装置において、第一光電変換ユニット11として非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットが形成される場合は、p-i-n型の順にプラズマCVD法により半導体層111、112、113を積層することが好ましい。この場合、例えば導電型決定不純物原子であるボロンが0.01原子%以上ドーピングされたp型微結晶シリコン系層111、光電変換層となるi型非晶質シリコン層112、および導電型決定不純物原子であるリンが0.01原子%以上ドーピングされたn型微結晶シリコン系層113がこの順に堆積され得る。導電型(p型またはn型)微結晶シリコン系層の厚さは3nm以上100nm以下の範囲内にあることが好ましく、5nm以上50nm以下の範囲内にあることがより好ましい。

しかし、p-i-n型の各層はこの例に限定されず、例えばp型層として非晶質シリコン系膜が用いられてもよい。また、p型層として、非晶質または微結晶のシリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの合金材料も用いられ得る。すなわち、「シリコン系」の材料には、シリコンのみならず、シリコンを50%以上含む非晶質または結晶質のシリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムなどのような半導体材料も含まれる。

本発明の重要な特徴の1つである中間層3は、そこに到達した光の一部を前方

光電変換ユニット 1 1 へ反射させ、かつ残りの光を後方ユニット 1 2 へ透過させるように意図されているので、光電変換材料とは屈折率の異なる透明薄膜であることが好ましい。また、中間層 3 は、光電変換ユニット間で電流を通過させなければならない、導電性を有することも必要である。光電変換層にシリコン系の材料を用いる場合は、その屈折率が約 3 ~ 3.5 であるので、中間層 3 の屈折率は 1.4 ~ 2.7 程度であることが好ましい。より具体的には、中間層 3 は、主要原料として酸化亜鉛、酸化錫、または ITO の少なくともいずれかを含む透明導電性薄膜であることが好ましい。

中間層 3 は、形成後の光電変換ユニット 1 1 を大気中にさらすことなく、その上に連続して形成されることが好ましい。ここで、「大気中にさらすことなく」とは、中間層 3 の下地面となるユニット 1 1 の上面の汚染や酸化が防止できる環境に維持することを意味し、これは種々の方法で達成可能である。

中間層 3 を光電変換ユニット 1 1 上に形成する方法は特に限定されないが、下地となる光電変換ユニット 1 1 に対するダメージが少なく低温で中間層 3 を形成し得る方法が好ましい。この観点から、中間層 3 の形成には、200℃以下の温度条件が好ましく、スパッタ法やMOCVD（有機金属化学気相堆積）法が利用され得る。

なかでも、MOCVD法またはLPCVD（低圧CVD）法が、下地層へのダメージが少ないことから最も好ましい。これらの方法では、中間層 3 は気相反応により形成される。ここで気相反応とは、中間層 3 の形成に使用される全ての原材料が成膜室内に気相状態で供給され、下地層上で化学反応を起こして中間層 3 を堆積することを意味する。したがって、それらの原材料は常温常圧状態で気体状態のもの、または常温常圧状態では固体または液体であっても成膜室内への供給前に加熱気化可能なものであればよい。

中間層 3 が酸化亜鉛膜の場合には、MOCVD法における原料として、ジエチルジンクと水を使用し得る。なお、例えば、ジエチルジンクの代わりにジメチルジンクを用い、水の代わりに酸素やオゾンなどを用いることも可能である。また、酸化亜鉛膜の導電性を改善するためには、ジボランガスを同時に供給することが有効である。ジボランガス以外にも、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、または三

臭化ホウ素を用いたり、常温で液体のトリメチルボロンを気化させて供給することによっても、酸化亜鉛膜の導電性が改善され得る。

中間層 3 の平均厚さは 10 ～ 90 nm であることが好ましく、20 ～ 60 nm であることがより好ましい。また、中間層 3 の上面は所定の平均ピッチの凹凸を含む第一の表面凹凸形状を有していることが好ましい。すなわち、その平均ピッチは 10 ～ 50 nm であることが好ましく、20 ～ 40 nm であることがより好ましい。なお、この第一表面凹凸形状とは、中間層 3 が平坦な下地層上に形成されたとしてもその上面に生じる凹凸形状を意味する。

中間層 3 の厚さが薄すぎれば部分的な光反射層としての役割を果たすことができず、厚すぎればその光透過量が小さくなりすぎて後方光電変換ユニットでの発電が困難になる。また、第一表面凹凸形状の高低差が大きすぎれば、その上に形成される光電変換ユニット 12 中の薄い導電型層 121 において電氣的短絡または機械的欠陥を発生させるので好ましくない。中間層 3 の第一表面凹凸を適宜に生成し得る方法として、MOCVD 法を好ましく用いることができる。なお、中間層 3 の厚さや表面凹凸形状は、断面透過型電子顕微鏡（断面 TEM）法や原子間力顕微鏡（AFM）法などで測定することができる。

中間層 3 上の第二の光電変換ユニット 12 として例えば結晶質シリコン系光電変換ユニットが形成される場合も、プラズマ CVD 法によって 400℃ 以下の基板温度で p-i-n 型層の順に形成することが好ましい。光電変換層 122 としての結晶質シリコン系光電変換層においては、それを低温成長させることにより、結晶粒界や粒内における結合欠陥を終端させて不活性化させる水素原子を多く含ませることが好ましい。具体的には、光電変換層 122 の水素含有量は 1 ～ 30 原子% の範囲内にあることが好ましい。また、この層 122 は、導電型決定不純物原子の密度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下である実質的に真性半導体として形成されることが好ましい。

さらに、i 型結晶質シリコン層 122 に含まれる結晶粒の多くは、膜厚方向に柱状に延びて成長し、その膜面に平行に (110) の優先結晶配向面を有することが好ましい。なぜなら、このような結晶配向を有する結晶質シリコン薄膜 122 は、透明電極 2 の上面が実質的に平坦である場合でも、その上方に堆積される

結晶質光電変換ユニット12の上面は微細な凹凸を含む表面テクスチャ構造を生じるからである。したがって、透明電極2の上面が凹凸を含む表面テクスチャ構造を有する場合、結晶質光電変換ユニット12の上面には、透明電極2の上面に比べて平均凹凸ピッチの小さなテクスチャ構造が生じるので、広範囲の波長領域の光を散乱反射させるのに適した光閉じ込め効果の大きな裏面構造が得られる。

i型結晶質シリコン層122の厚さは、0.1  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあることが好ましい。ただし、薄膜光電変換ユニットとしては、太陽光の主要波長域(400~1200 nm)で吸収を生じることが好ましいので、i型結晶質シリコン層に代えて、例えば10原子%以下の炭素を含有する非晶質シリコンカーバイド層や、例えば30原子%以下のゲルマニウムを含有する非晶質シリコンゲルマニウム層などの合金材料層を形成してもよい。

結晶質シリコン系光電変換ユニット12中のp型結晶質シリコン層121の厚さは、3 nmから25 nmの範囲にあることが好ましい。p型結晶質シリコン層121の厚さが3 nmよりも小さい場合、それは光電変換層122内部で発生したキャリアを外部に導く内部電界を生じるp型層として十分に働くことができない。逆に25 nmより厚い場合、p型層121自体における光吸収ロスが大きくなる。n型結晶質シリコン層123の厚さも、p型層121の場合に類似して3 nmから20 nmの範囲にあることが好ましい。

裏面電極13としては、Al、Ag、Au、Cu、PtおよびCrから選択される1種以上の金属を含む一層以上の金属層をスパッタ法または蒸着法により形成することが好ましい。また、光電変換ユニット12と金属電極層との間に、ITO、酸化錫、または酸化亜鉛などを含むTCO層が形成されてもよい。

例えば、裏面電極13として、10 nmから150 nmの厚みの酸化亜鉛膜と、30 nmから500 nmの厚みの銀膜とをこの順に積層した複層膜を形成することが好ましい。酸化亜鉛膜が10 nmより薄い場合には結晶質シリコン光電変換ユニット12と銀膜の密着性を改善できず、逆に150 nmより厚い場合には酸化亜鉛膜自体の光吸収が大きくなって光電変換特性を下げる要因となる。銀膜は結晶質シリコン光電変換ユニット12で吸収されにくい長波長側の光を反射し、再びそのユニット12内に入射させるように作用する。銀膜の厚さが3.0 nm以

下の場合には反射層としての効果が急減し、逆に厚さが500nm以上に増大すれば不必要な製造コストの増大を招く。

以下、本発明による薄膜光電変換装置のいくつかの例がいくつかの比較例とともに説明されるが、それらの例および比較例の薄膜光電変換装置の作製方法が表1  
5 にまとめられ、それらの装置の出力特性の測定結果が表2にまとめられている。

(例1)

例1として、図1に示されているようなハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。厚さ1.1mmで一辺が127mmの正方形ガラス基板1上に、ピラミッド状の表面凹凸と800nmの平均厚さを有する酸化錫層が、透明電極2として熱CVD法にて形成された。得られた透明電極2のシート抵抗は、約9Ω/□であった。また、透明電極2が形成されたガラス基板1に対して特定の波長分布を有する標準光Cを照射して測定したヘイズ率は12%であり、透明電極2の上面における凹凸の平均高低差dは約100nmであった。この透明電極2の上に、厚さ15nmのp型非晶質シリコンカーバイド層111、厚さ0.25μmのi型非晶質シリコン光電変換層112、および厚さ15nmのn型微結晶シリコン層113からなる非晶質シリコン光電変換ユニット11がプラズマCVD法で形成された。

非晶質シリコン光電変換ユニット11の形成後にプラズマCVD室から大気中に基板を取り出し、その後にMOCVD室内にて150℃の基板温度で厚さ30nmの酸化亜鉛層が中間層3として形成された。このMOCVD法においては、ジエチルジンク、水、およびジボランが、気体の状態で成膜室内部に導入され、すなわちB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスが酸化亜鉛層のドーパントとして用いられた。

中間層3の形成後に基板はMOCVD室から大気中に取り出され、速やかに結晶質シリコン光電変換ユニット12を形成するためのプラズマCVD室内にその基板が導入された。そのプラズマCVD室内では、厚さ15nmのp型微結晶シリコン層121、厚さ2.3μmのi型結晶質シリコン光電変換層122、および厚さ15nmのn型微結晶シリコン層123からなる結晶質シリコン光電変換ユニット12が形成された。その後、裏面電極13として、Alドーブされた厚さ90nmの酸化亜鉛層と厚さ300nmのAg層がスパッタ法にて順次形成さ

れた。

図2は本例1で形成された中間層3の上面における一辺 $1.5\mu\text{m}$ の正方形領域を観察した原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示し、図3はそのAFM測定から得られた表面凹凸形状を示している。この図3のグラフにおいて、横軸の1目盛は $0.1\mu\text{m}$ を表わし、縦軸の1目盛は $10\text{nm}$ を表わしている。なお、このAFM測定には、nano-rシステム (Pacific Nanotechnology 社製) のノンコンタクトモードが用いられた。

図3の表面凹凸形状中で、典型的な1つの小さな凸部の径に対応するAB間距離 (隣接する2つの凹部間で基板に平行に測定されたピッチに相当) は $28.8\text{nm}$ である。このような小さなピッチの凹凸 (第一の表面凹凸形状) に加えて、図3において明瞭に見られるように、前面電極2の表面凹凸に由来する $300\sim 400\text{nm}$ の大きなピッチの凹凸 (第二の表面凹凸形状) も存在している。この第二表面凹凸形状における高低差 $d$ は $60\text{nm}$ 程度であり、前面電極2の表面凹凸に比べて、非晶質シリコン光電変換ユニット11が介在していることによって小さくなっている。

図4の表面凹凸形状は、例1の中間層3と同様のMOCVD条件で平らなガラス板上に形成された酸化亜鉛膜のAFM測定結果を示している。なお、図4のグラフにおいて、横軸の1目盛は $0.1\mu\text{m}$ を表わし、縦軸の1目盛は $5\text{nm}$ を表わしている。この酸化亜鉛膜において、一辺 $1.5\mu\text{m}$ の正方形のAFM測定領域内では、算術平均粗さ $R_a$ を面内で平均した平均面粗さ $S_a$ が $1.1\text{nm}$ であった。このことから、中間層3の第一表面凹凸形状における平均高低差は約 $2.2\text{nm}$ であることが分かる。なお、図4の表面凹凸形状中で、典型的な1つの小さな凸部の径に対応するCD間距離 (隣接する2つの凹部間でガラス板に平行に測定されたピッチに相当) は $23.4\text{nm}$ である。

図3と図4の比較から、例1における中間層3の表面凹凸形状は以下のように形成され则认为られる。すなわち、透明電極2の表面凹凸形状 (本例では $300\sim 400\text{nm}$ ピッチの凹凸) の上方に光電変換ユニット11を介して中間層3が形成されるので、透明電極2の表面凹凸が光電変換ユニット11を介して中間層3に伝わって大きなピッチの凹凸 (第二表面凹凸形状) が形成され、さらに中

間層 3 の成長自体に起因して生じる小さなピッチの凹凸（第一表面凹凸形状）が重畳されると考えられる。

以上のようにして得られた例 1 のハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積  $1 \text{ cm}^2$ ）において、ソーラシミュレータからの AM1.5 の光を  $100 \text{ mW/cm}^2$  の光量で照射して  $25^\circ\text{C}$  で出力特性を測定したところ、開放端電圧（ $V_{oc}$ ）が  $1.36 \text{ V}$ 、短絡電流密度（ $J_{sc}$ ）が  $11.9 \text{ mA/cm}^2$ 、曲線因子（ $F.F.$ ）が  $74.0\%$ 、そして変換効率（ $E_{ff.}$ ）が  $12.0\%$  であった。

（例 2）

例 2 においては、中間層 3 として厚さ  $30 \text{ nm}$  の酸化亜鉛膜がスパッタ法にて  $150^\circ\text{C}$  の基板温度で形成されたことを除いて、例 1 と同様にハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。

図 5 は本例 2 の中間層 3 と同様のスパッタ条件で平らなガラス板上に形成された酸化亜鉛膜の上面における AFM 像（ $1.5 \mu\text{m} \times 9.0 \mu\text{m}$  の矩形領域）を示し、図 6 は図 5 中の破線に沿った AFM 測定から得られた表面凹凸形状を示している。この図 6 のグラフにおいて、横軸の 1 目盛は  $0.1 \mu\text{m}$  を表わし、縦軸の 1 目盛は  $5 \text{ nm}$  を表わしている。図 6 の表面凹凸形状中で、典型的な 1 つの小さな凸部の径に対応する EF 間距離（隣接する 2 つの凹部間でガラス板に平行に測定されたピッチに相当）は  $35.2 \text{ nm}$  である。また、このガラス板上の酸化亜鉛膜の一辺  $1.5 \mu\text{m}$  の正方形領域について AMF 測定したところ、その平均面粗さ  $S_a$  は  $3.8 \text{ nm}$  であった。なお、 $150^\circ\text{C}$  のガラス板上へのスパッタリングによる酸化亜鉛膜の堆積速度は、約  $0.6 \text{ nm/sec}$  であった。

本例 2 で得られたハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積  $1 \text{ cm}^2$ ）に AM1.5 の光を  $100 \text{ mW/cm}^2$  の光量で照射して  $25^\circ\text{C}$  で出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$  が  $1.34 \text{ V}$ 、 $J_{sc}$  が  $11.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $F.F.$  が  $73.5\%$ 、そして変換効率が  $11.6\%$  であった。

（例 3）

例 3 においては、i 型結晶質シリコン光電変換層 122 の厚さが  $2.7 \mu\text{m}$  にされたことを除いて、例 1 と同様にハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。



本例3で得られたシリコン系薄膜光電変換装置（受光面積 $1\text{ cm}^2$ ）にAM1.5の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$ が $1.36\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $12.2\text{ mA/cm}^2$ 、F.F.が $73.6\%$ 、そして変換効率が $12.2\%$ であった。

5 (比較例1)

比較例1においては、中間層3の形成が省略されたことを除いて、例1と同様の条件と工程でハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。

本比較例1において得られたハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積 $1\text{ cm}^2$ ）にAM1.5の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$ が $1.35\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $11.3\text{ mA/cm}^2$ 、F.F.が $73.1\%$ 、そして変換効率が $11.2\%$ であった。

(比較例2)

比較例2においては、中間層3の堆積のためのスパッタ法において基板温度が $150^\circ\text{C}$ ではなくて $190^\circ\text{C}$ にされたことを除いて、例2と同様にハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。

なお、本比較例2におけるスパッタ法と同じ条件でガラス板上に形成された酸化亜鉛膜は、その一辺 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の正方形領域のAFM測定によれば、 $0.7\text{ nm}$ の平均面粗さ $S_a$ を示した。また、その酸化亜鉛膜の表面凹凸形状において、酸化亜鉛膜の成長自体に由来する小さな表面凹凸は明瞭ではなかった（凹凸の平均ピッチは $10\text{ nm}$ よりも小さかった）。なお、 $190^\circ\text{C}$ のガラス板上へのスパッタリングによる酸化亜鉛膜堆積速度は、約 $1.2\text{ nm/sec}$ であった。

本比較例2で得られたシリコン系薄膜光電変換装置（受光面積 $1\text{ cm}^2$ ）にAM1.5の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$ が $1.32\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $11.7\text{ mA/cm}^2$ 、F.F.が $71.8\%$ 、そして変換効率が $11.1\%$ であった。

表1は上述の例1～3および比較例1と2によるハイブリッド型薄膜光電変換装置の主要な製造条件を示し、表2はそれらの光電変換装置における出力特性の測定結果を示している。表2においては、ハイブリッド型薄膜光電変換装置の分光感度測定から得られる非晶質シリコン光電変換ユニット（前方ユニット）11

と結晶質シリコン光電変換ユニット（後方ユニット）12のそれぞれの出力電流値も、比較例1を基準として規格化された値で示されている。同様に、前方ユニットと後方ユニットとの総合出力電流値も、比較例1を基準に規格化された値で示されている。

5 【表1】

	中間層 形成前 状態	中間層 形成方法	中間層 膜厚 (nm)	結晶質 形成前 状態	poly- p層膜厚 (nm)	poly- i層膜厚 (nm)
実施例1	大気	MOCVD 150℃	30		15	2300
実施例2	大気	スパッタ法 150℃	30		15	2300
実施例3	大気	MOCVD 150℃	30		15	2700
実施例4	大気	MOCVD 150℃	50		12	2500
実施例5	真空	MOCVD 150℃	50		12	2500
実施例6	真空	MOCVD 150℃	50	大気中 10日間	12	2500
実施例7	大気	MOCVD 150℃	50		12	2500
比較例1	大気	無し			15	2300
比較例2	大気	スパッタ法 190℃	30		15	2300
比較例3	大気	スパッタ法 190℃	50		12	2500

【表 2】

	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	F.F. (%)	Eff. (%)	規格化電流		
					前方 ユニット	後方 ユニット	全体
実施例1	1.36	11.9	74.0	12.0	1.08	1.04	1.05
実施例2	1.34	11.8	73.5	11.6	1.06	1.00	1.02
実施例3	1.36	12.2	73.6	12.2	1.09	1.08	1.07
実施例4	1.35	12.5	73.0	12.3			
実施例5	1.35	12.6	73.9	12.6			
実施例6	1.35	12.6	73.5	12.5			
実施例7	1.35	12.7	73.2	12.6			
比較例1	1.35	11.3	73.1	11.2	1.00	1.00	1.00
比較例2	1.32	11.7	71.8	11.1	1.05	0.97	1.00
比較例3	1.34	12.2	70.5	11.5			

表 2 の結果から分かるように、例 1 ～ 3 のいずれにおいても、比較例 1 と 2 に  
 比べて、短絡電流密度 (J s c) と変換効率 (E f f. ) がともに向上している。

比較例 2 においては、中間層 3 の存在しない比較例 1 に比べて、中間層 3 を挿  
 入したことにより J s c および前方ユニットの出力電流値の上昇がみられるが、  
 入射光が中間層 3 にて前方ユニットに反射された分だけ、後方ユニットへ透過す  
 る光量の減少がみられる。また、比較例 2 では中間層 3 をスパッタ法にて比較的  
 高速で成膜したので、下地となる非晶質光電変換ユニットにダメージを与え、比  
 較例 1 に比べて低い V o c および F. F. を示したと考えられる。

例 1 ～ 3 においては、比較例 2 と同じ膜厚の中間層 3 が挿入されたにもかかわらず、出力特性の全てのパラメータが向上し、結果として変換効率も向上してい  
 る。特に比較例 2 に比べて例 1 ～ 3 の V o c と F. F. が向上したのは、中間層  
 3 形成時に下地層へ与えるダメージが少ないからであると考えられる。また、例  
 1 ～ 3 においては、中間層 3 自身に特定の表面凹凸形状が形成されていることか  
 ら、後方ユニット内での光閉じ込め効果が有効に機能しており、後方ユニットお  
 よび全体の出力電流値が向上したと考えられる。さらに、例 1 ～ 3 における中間  
 層 3 の特定の表面凹凸形状はその上に形成される結晶質光電変換ユニット 1 2 の

薄い導電型層 1 2 1 によって完全に覆われるので、出力特性（特に  $V_{oc}$ ）が低下しにくい。

例 1 と 2 のいずれにおいても中間層 3 を挿入した効果がみられるが、特に例 1 における微細な表面凹凸形状を有する中間層 3 による光散乱および光閉じ込め効果がより高いことがわかる。また、例 1 と 2 では  $J_{sc}$  が完全に後方ユニットによって決まっていることに鑑みて、例 3 では後方ユニットの結晶質シリコン光電変換層の厚さが大きくされている。これにより、例 3 のハイブリッド型薄膜光電変換装置の  $J_{sc}$  が向上し、それに伴って変換効率も向上している。

（例 4）

例 4 においても、例 1 に類似して、ハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。ただし、例 4 においてはいくつかの層の厚さが変更され、MOCVD 法による中間層 3 の厚さが 50 nm にされ、結晶質シリコン光電変換ユニット 1 2 が厚さ 12 nm の p 型微結晶シリコン層 1 2 1（表 1 中の poly-p 層膜厚（nm））、厚さ 2.5  $\mu$ m の i 型結晶質シリコン光電変換層 1 2 2（表 1 中の poly-i 層膜厚（nm））、および厚さ 15 nm の n 型微結晶シリコン層 1 2 3 を含み、さらに裏面電極 1 3 として Al ドープされた厚さ 90 nm の酸化亜鉛層と厚さ 240 nm の Ag 層がスパッタ法で順次に積層されていることにおいて、例 1 と異なっている。

この例 4 で得られたハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積 1  $\text{cm}^2$ ）に AM1.5 の光を 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の光量で照射して 25°C で出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$  が 1.35 V、 $J_{sc}$  が 12.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、F.F. が 73.0%、そして変換効率が 12.3% であった。

（比較例 3）

比較例 3 においては、中間層 3 が 190°C の基板温度でスパッタ法にて形成されたことを除いて、例 4 と同様にハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。

この比較例 3 で得られたハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積 1  $\text{cm}^2$ ）に AM1.5 の光を 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の光量で照射して 25°C で出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$  が 1.34 V、 $J_{sc}$  が 12.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、F.F. が 70.5%、そして変換効率が 11.5% であった。

例4のハイブリッド型薄膜光電変換装置は、比較例3に比べて高い出力特性を有している（表1と表2参照）。この曲線因子（F. F.）の改善は、中間層3の成膜方法に起因する下地の非晶質シリコン光電変換ユニット11に対するダメージの程度の有無に依存すると考えられる。より具体的には、比較例3では、スパッタ法による中間層3形成の際に非晶質シリコン光電変換ユニット11にダメージが加わり、そのユニット11と中間層3との接合界面の劣化によって曲率因子の低下が生じたと考えられる。他方、例4では中間層3を化学気相反応で形成しているので、非晶質シリコン光電変換ユニット11にダメージが生じなかったと考えられる。また、例4においては、比較例3に比べて短絡電流 $J_{sc}$ が大きくなっている。この改善は、中間層3の成長自身に起因する微細な表面凹凸形状または透過率の差に依存していると考えられる。

（例5）

例5によるハイブリッド型薄膜光電変換装置は、非晶質シリコン光電変換ユニット11を形成した後に、基板を大気中に取り出すことなく真空雰囲気保ったまま（表1中の中間層形成前状態）中間層3の形成のための成膜室に導入したことにおいて例4と異なっている。

この例5で得られたハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積 $1\text{ cm}^2$ ）にAM1.5の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して $25^\circ\text{C}$ で出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$ が $1.35\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $12.6\text{ mA/cm}^2$ 、F. F. が $73.9\%$ 、そして変換効率が $12.6\%$ であった。

例5のハイブリッド型薄膜光電変換装置の変換効率が例4および比較例3と比較して高いのは、非晶質シリコン光電変換ユニット11を形成した後に基板を大気中に取り出すことなく中間層3の形成を連続して行ったことに起因している（表1と表2参照）。すなわち、非晶質光電変換ユニット11の上面が大気に暴露されなくてその汚染や自然酸化が防止され、n型微結晶シリコン層113の上面と中間層3との接合界面の状態がより改善されたものと考えられる。

（例6）

例6によるハイブリッド型薄膜光電変換装置は、中間層3までが堆積された基板を大気中に取り出して10日間放置した後に（表1中の結晶質形成前状態）結

晶質シリコン光電変換ユニット12を形成するためのプラズマCVD装置内にその基板が導入されたことのみにおいて、例5と異なっている。

この例6で得られたハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積 $1\text{ cm}^2$ ）にAM1.5の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して $25^\circ\text{C}$ で出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$ が $1.35\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $12.6\text{ mA/cm}^2$ 、F.F.が $73.5\%$ 、そして変換効率が $12.5\%$ であった。

例6においては中間層3まで堆積された基板を大気中に10日間放置したにもかかわらず、中間層3の形成後に速やかに結晶質シリコン光電変換ユニット12を形成するためのプラズマCVD装置に基板を導入した例5とほぼ同程度の変換効率が得られている（表1と表2参照）。すなわち、中間層3まで堆積された基板を大気中にかなりの期間放置しても、得られる光電変換装置の性能低下が起らない。このことは、本発明による光電変換装置の製造時に、例えば非晶質シリコン光電変換ユニット11と結晶質シリコン光電変換ユニット12とを形成するための異なるプラズマCVD装置が互いに独立に運転管理され得ることを意味する。すなわち、それぞれのプラズマCVD装置によるそれぞれの光電変換ユニットの形成に必要な時間が互いに異なっても、それぞれのプラズマCVD装置を効率的に稼働でき、また別々にメンテナンスし得るという利点が生じる。

（例7）

例7においては、MOCVD法による中間層3の堆積時においてジボランガスが添加されなかったことを除いて、例4と同様にハイブリッド型薄膜光電変換装置が作製された。

この例7で得られたハイブリッド型薄膜光電変換装置（受光面積 $1\text{ cm}^2$ ）にAM1.5の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して $25^\circ\text{C}$ で出力特性を測定したところ、 $V_{oc}$ が $1.35\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $12.7\text{ mA/cm}^2$ 、F.F.が $73.2\%$ 、そして変換効率が $12.6\%$ であった。

例7のハイブリッド型薄膜光電変換装置の $J_{sc}$ が例4と比較して大きいのは（表2参照）、例7ではジボランガス添加によるドーピングをすることなく中間層3を形成したので、その中間層3自体の透明度が高くかつ中間層固有の第一の表面凹凸が大きくなり、光閉じ込めがより効果的になったことに起因していると

考えられる。

また、例 4 と比較して例 7 においては F. F. が向上していることから（表 2 参照）、本例 7 における程度に中間層が薄い（50 nm）場合にドーピングをしないことによる抵抗の増加はさほど光電変換装置の特性を低下させず、むしろ 2 つの光電変換ユニット間に生じるトンネル接合（n 層／p 層）状態を改善すると考えられる。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明によれば、複数の光電変換ユニット間の少なくとも 1 の界面に特定の表面凹凸形状を有する透光性中間層を挿入することにより、変換効率の改善されたタンデム型薄膜光電変換装置を提供することができる。また、本発明によれば、化学的気相反応で中間層を形成することによって下地としての光電変換ユニットにダメージを与えることなく、変換効率の改善されたタンデム型薄膜光電変換装置を良好な生産性で製造し得る。

## 請求の範囲

1. 透明絶縁基板(1)上に順次堆積された透明電極(2)、複数の光電変換ユニット(11, 12)、および裏面電極(13)を含み、

5 前記複数の光電変換ユニットの間の少なくとも1つの境界において光を部分的に反射しかつ部分的に透過する中間層(3)が挿入されており、

前記中間層は10~90nmの範囲内の平均厚さを有し、

10 前記中間層の上面は10~50nmの範囲内にある第一の平均凹凸ピッチを有する第一の表面凹凸形状を含んでいることを特徴とするタンデム型薄膜光電変換装置。

2. 前記複数の光電変換ユニットは、1以上の非晶質光電変換ユニット(11)と1以上の結晶質光電変換ユニット(12)とを含んでいることを特徴とする請求項1に記載のタンデム型薄膜光電変換装置。

15 3. 前記中間層(3)は、酸化亜鉛、酸化錫、またはインジウム錫酸化物を含む透明導電性酸化物を主要成分として含むことを特徴とする請求項1に記載のタンデム型薄膜光電変換装置。

4. 前記中間層(3)の上面において、前記第一平均凹凸ピッチと異なる第二の平均凹凸ピッチを有する第二の表面凹凸形状が前記第一表面凹凸形状に重畳されていることを特徴とする請求項1に記載のタンデム型薄膜光電変換装置。

20 5. 前記中間層(3)の上面における前記第二平均凹凸ピッチは、前記透明電極(2)の上面に形成された表面凹凸形状に起因していることを特徴とする請求項4に記載のタンデム型薄膜光電変換装置。

6. 前記第二平均凹凸ピッチは、前記第一平均凹凸ピッチに比べて大きいことを特徴とする請求項4に記載のタンデム型薄膜光電変換装置。

25 7. 前記透明電極(2)の上面は、200~900nmの範囲内の平均凹凸ピッチを有する表面凹凸形状を含んでいることを特徴とする請求項1に記載のタンデム型薄膜光電変換装置。

8. 請求項1に記載されたタンデム型薄膜光電変換装置を製造するための方法であって、前記中間層(3)は化学気相堆積により形成されることを特徴とする



製造方法。

9. 前記中間層（3）は、非晶質光電変換ユニット（11）と結晶質光電変換ユニット（12）との間に形成されることを特徴とする請求項8に記載の製造方法。

5 10. 前記中間層（3）を形成するための全ての原材料が、成膜室の外部から内部へ気相状態で導入されることを特徴とする請求項8に記載の製造方法。

11. 前記基板（1）上方に非晶質光電変換ユニット（11）を形成後に、そのユニットの上面を大気にさらすことなく連続して前記中間層（3）を形成することを特徴とする請求項8に記載の製造方法。

FIG.1

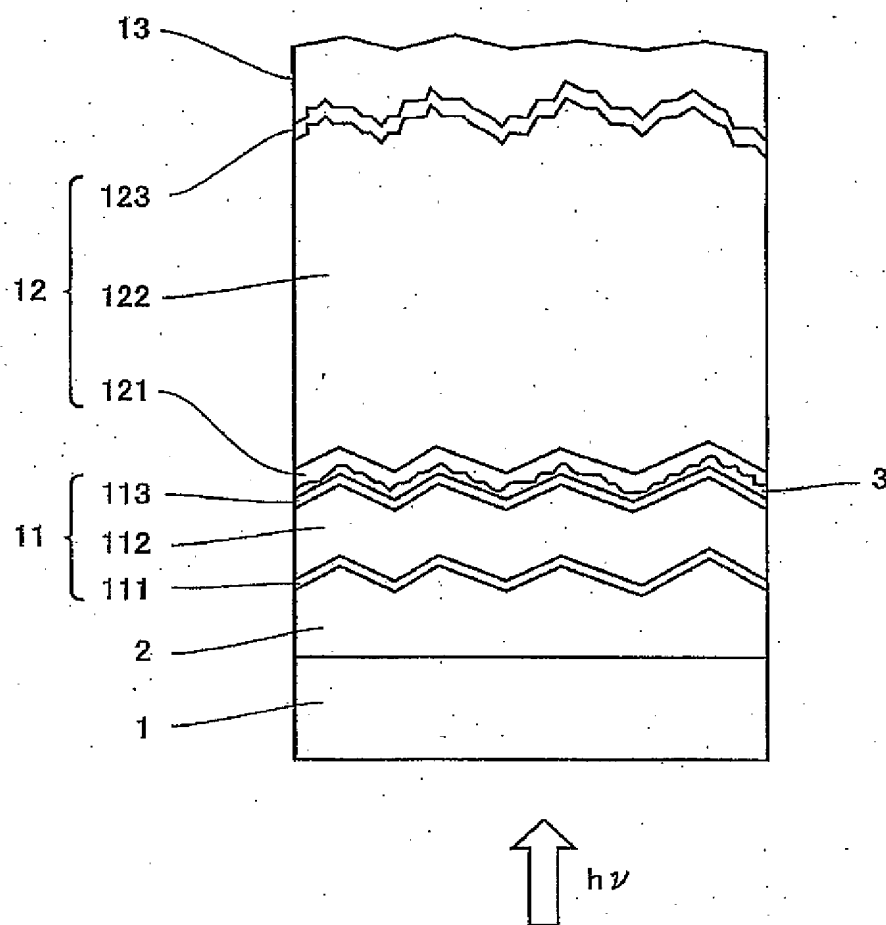


FIG.2

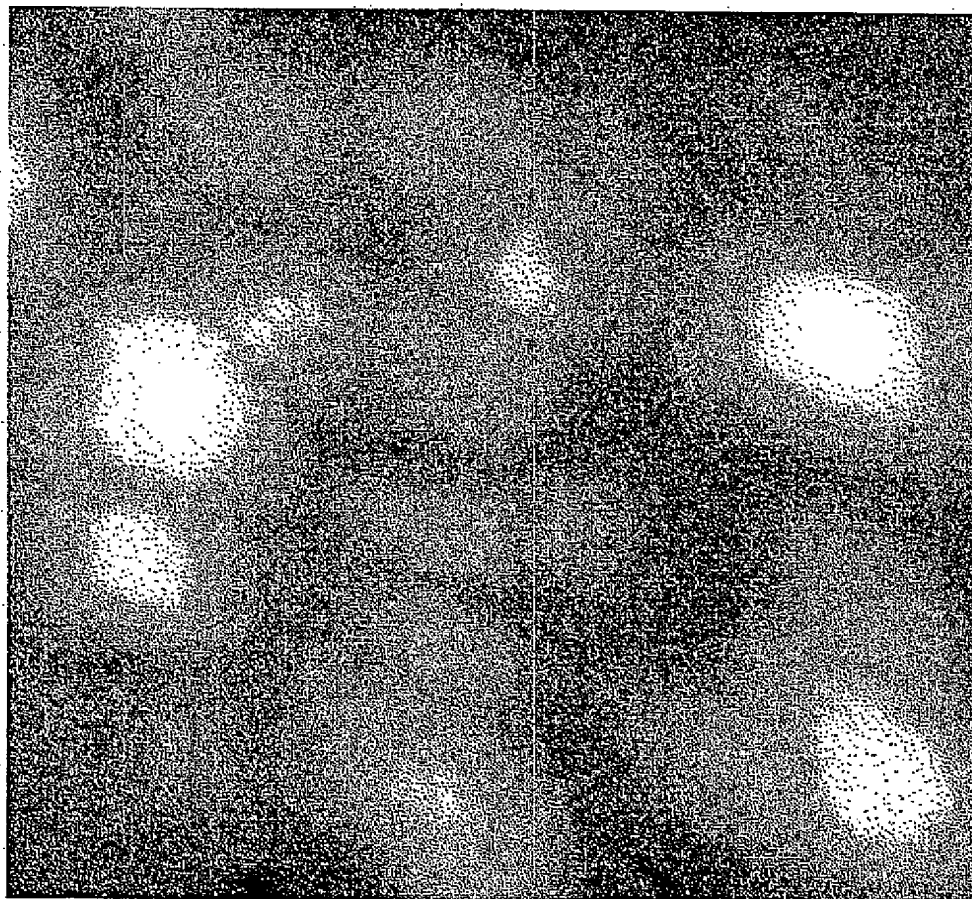


FIG.3

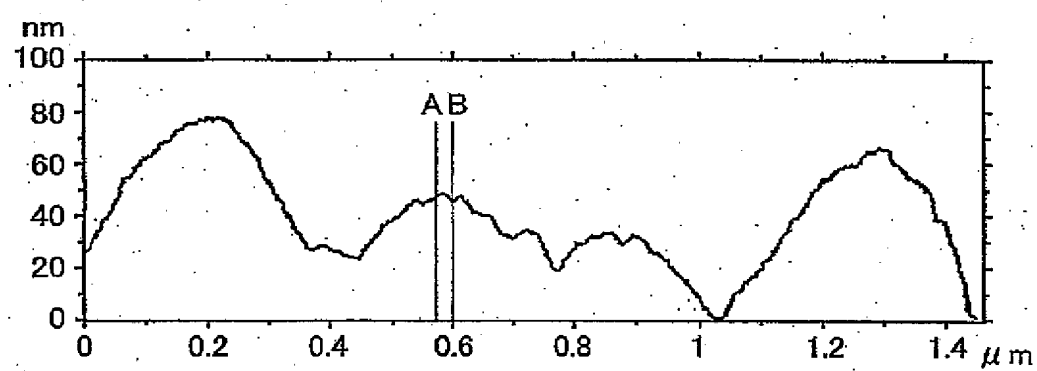


FIG.4

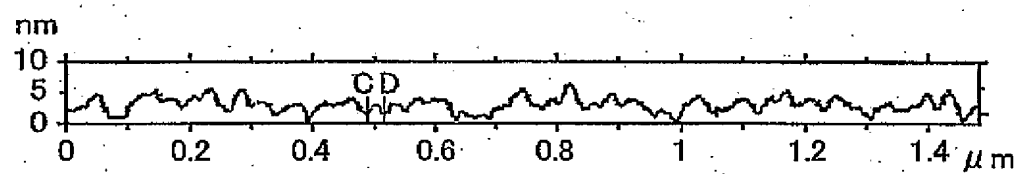


FIG.5

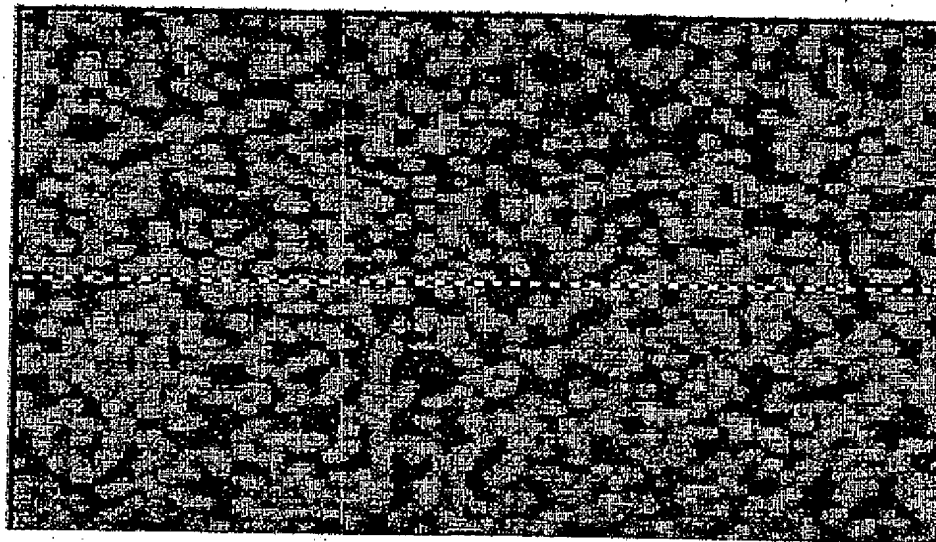
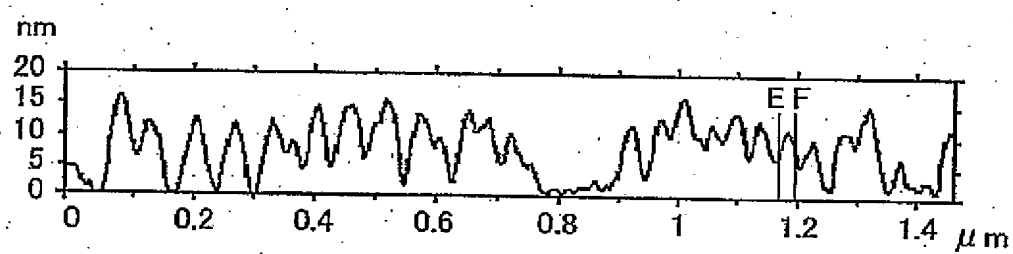


FIG.6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00753

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/042

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/04-31/078

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-066435 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 March, 1995 (10.03.95), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-11
X Y	JP 60-111478 A (Toshiba Corp.), 17 June, 1985 (17.06.85), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 3 2, 4-11
Y	JP 11-284213 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text; Figs. 1 to 21 (Family: none)	4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 February, 2003 (26.02.03)Date of mailing of the international search report  
11 March, 2003 (11.03.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00753

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1100130 A (KANEKA CORP.), 16 May, 2001 (16.05.01), Full text; Figs. 1 to 5 & US 6388301 B & WO 99/63600 A & JP 2000-058892 A	2, 4-7
P, X	JP 2002-222969 A (Sharp Corp.), 09 August, 2002 (09.08.02), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	1-3



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01L 31/042

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01L 31/04 - 31/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公案 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-066435 A (三洋電機株式会社) 1995.03.10, 全文, 第1, 2図 (ファミリーなし)	1-11
X Y	JP 60-111478 A (株式会社東芝) 1985.06.17, 全文, 図1, 2 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.02.03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柏崎 康司



2K

3106

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-284213 A (三洋電機株式会社) 1999. 10. 15, 全文, 図1-21 (ファミリーなし)	4-7
Y	EP 1100130 A (KANEKA CORPORATION) 2001. 05. 16, 全文, Fig. 1-5 & US 6388301 B & WO 99/63600 A & JP 2000-058892 A	2, 4-7
PX	JP 2002-222969 A (シャープ株式会社) 2002. 08. 09, 全文, 図1-7 (ファミリーなし)	1-3